

⑫ 公開特許公報(A) 平2-274534

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月8日

B 32 B 27/02
B 05 D 1/186701-4F
6122-4F

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑭ 発明の名称 構造膜材料および膜状構造物と、これらの製造方法

⑯ 特 願 平1-97220

⑰ 出 願 平1(1989)4月17日

⑱ 発 明 者 川 島 親 史 東京都目黒区柿の木坂2-21-22
 ⑱ 発 明 者 吉 田 誠 一 埼玉県入間郡日高町新堀964-4
 ⑱ 発 明 者 古 賀 保 文 埼玉県所沢市小手指町1-9-3 B-504
 ⑲ 出 願 人 セントラル硝子株式会 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
 社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

構造膜材料および膜状構造物と、これらの製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) ポリエステル繊維クロスの両面を、軟質塩化ビニルで被覆したターポリンの両面にPMMA系接着剤層を設けたのち、その一面に軟質フッ素樹脂を積層した構造膜材料。
- 2) 少なくとも一種類の含フッ素単量体を含む一種類以上の単量体と、分子内に二重結合とペルオキシ結合を同時に有する単量体とを共重合させて、その分子内にペルオキシ基を含有し、かつガラス転移温度が室温以下である含フッ素共重合体からなる幹ポリマーを製造し、これにフッ化ビニリデンをグラフト重合させた軟質フッ素樹脂を使用する請求項1記載の構造膜材料。
- 3) ポリエステル繊維クロスを軟質塩化ビニル

樹脂ペーストに浸漬、引上げ、乾燥してターポリンを製造し、該ターポリンの両面にPMMA系接着剤を塗布乾燥し、その一面に軟質フッ素樹脂を含む溶液をコーティングすることを特徴とする構造膜材料の製造方法。

4) 請求項1記載の構造膜材料を複数枚熱融着してなる膜状構造物。

5) 請求項3記載の方法により製造した構造膜材料の複数枚を、高周波ウェルダーにより接合溶着することを特徴とする膜状構造物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐候性、防汚性、柔軟性、低燃焼性、気密性に優れ特にエアードーム、倉庫、フレキシブルコンテナ、自動車や大型機械などのカバーに適用する柔軟性を有するフッ素樹脂を使用した構造膜材料およびその接合物からなる膜状構造物、ならびにこれらの製造方法に関する。

(従来技術)

エアードームなどの構造膜材料として、ガラス繊維クロスにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等をコーティングしたものなど一部のフッ素樹脂が使用されはじめている。これら膜製造の大量化においては、テトラフルオロエチレン(TFE)-ヘキサフルオロプロペン(HFP)共重合樹脂(FEP)のテープを介在させての熱溶着がおこなわれ、またさらに接合強度が要求される場合には、縫い合わせを併用している。

また、塩化ビニル樹脂などの軟質合成樹脂フィルムの表面にフッ素系高分子(PTFE、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等)のフィルム層を形成して膜体とし、該膜体同志を帯状フィルムを介して熱溶着する方法(特開昭60-125637号公報)。さらに合成繊維系の粗密度織物を芯地とし、その両面に軟質塩化ビニル樹脂皮膜を形成した軟質塩化ビニルシート表面にPVDFとアクリル系

樹脂との薄い複層フィルムをVDF層が最上層となるように融着一体化したシートをポリメチルメタクリル(PMMA)フィルムを介在させるか、または該シートの接着すべき部分に溶液状アクリル系樹脂を塗布し熱風等にて乾燥したのち、該シート同志を加熱、加圧溶着する方法(特開昭60-52328号公報)等が知られている。(発明が解決しようとする問題点)

従来の構造膜材料として知られているフッ素樹脂は、耐熱性、耐候性、気密性などに優れているが、柔軟性および加工性に乏しく構造膜材料のトップ層として使用した場合、気温の変化への追従ができないために長年使用していると構造膜材料の基材との間での層剥離が生じたり、落下物などによるヒビ割れ、白化あるいは施工時に生じるシワがそのまま残留するなどの欠点があった。

また該フッ素樹脂層は不活性で熱的、化学的に極めて安定であるが構造膜材料として要求される接合強度を得るためには、加熱のみによる

接着加工では不十分であり、縫製等を併用せざるを得なかった。

本発明は、上記のような従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり耐候性、防汚性、柔軟性、低燃焼性、気密性を備えた構造膜材料および十分な機械的強度、耐久性を備えて接合された構造膜材料としての複層体の提供、ならびにその製造法、さらにはこれを利用した膜状構造物とその製造方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

上記のような問題点を解決するための手段の1つは、少なくとも一種類の含フッ素単量体を含む一種類以上の単量体と、分子内に二重結合とペルオキシ結合を同時に有する単量体とを共重合させて、その分子内にペルオキシ基を含有しかつガラス繊維温度が室温以下である含フッ素弾性共重合体(幹ポリマー)を製造し、この幹ポリマー100重量部に対してフッ化ビニリデン単量体を20~80重量部グラフト重合せしめた

軟質フッ素樹脂を構造膜材料として用いることである。

この軟質フッ素樹脂の製法については本発明者らが、特公昭62-34324に開示しているが、本発明の目的とする構造膜材料、および膜状構造物として用いる軟質フッ素樹脂としては、その溶解性、耐候性、防汚性等の検討より、幹ポリマーにフッ化ビニリデンをグラフト共重合したものが適しており、かつその割合は幹ポリマー100重量部に対してフッ化ビニリデン単量体20~80重量部のグラフト重合をさせたものが望ましい。

この範囲よりフッ化ビニリデンが少ないとコーティング、溶融成形によって得られる皮膜強度が弱く、曲げ時に破断するといった不都合を生じ、多い場合には目的とする皮膜の柔軟性が失われる。

ここで用いられる不飽和ペルオキシドとしては、*t*-ブチルペルオキシメタクリレート、*t*-ブチルペルオキシクロトネート等の不飽和ペルオ

キシエステル類、および1-ブチルペルオキシアリルカーボネート、Pメンタンペルオキシアリルカーボネート等の不飽和ペルオキシカーボネート類が例示できる。

また、含フッ素単量体の一種以上の組成としては、フッ素ゴムの組成を有する弾性重合体で、フッ化ビニリデン(VDF)とヘキサフルオロビロベン(HFP)の二元系、VDFとHFPとテトラフルオロエチレン(TFE)の三元系、およびVDFとクロロトリフルオロエチレン(CTFE)の二元系などの単量体組成が例示できる。

該樹脂をポリエステル繊維クロスと軟質塩化ビニル樹脂の組合わせから成るターボリンのトップ層として用いることにより、構造膜に要求される一般的な特性である耐候性、防汚性、柔軟性、防シワ性、低燃焼性および溶接、接着などの二次加工性のいずれをも満足する構造膜材料が得られる。

該軟質フッ素樹脂はサンシャインウエザメ

ータでの促進曝露試験では5000時間経過後でも引張特性(破断強度、伸び)の保持率は90%以上と良好であり、フィルムの透明性もほとんど変化しない。また、柔軟性の尺度であるショアーD硬度は40~55であり、従来知られている一般的なフッ素樹脂であるPTFE(55~65)、PVDF(80)に比べるとかなり柔軟性に富んでおり、耐衝撃性および耐屈曲性にすぐれた材料である。さらに該樹脂は融点約165℃、低温使用限界(脆化温度マイナス55℃、また高温側はギャーオープン中150℃での長期曝露試験において1万時間経過後でも柔軟性、引張特性などの性質はほとんど変化せず、熱劣化しにくい。

本発明に用いるターボリンクロスとしては、引張強力が80kg/3cm以上のポリエステル繊維クロスが適しており、ポリエステルクロスは耐シワ性、屈曲回復性、型保持性、寸法安定性が良く高度の引張抵抗力をもち耐候性に優れている。そしてこの繊維は、他の樹脂となじみやすいという特性をも有している。またこのポリエステル

ル繊維クロスに防水性をもたせるための樹脂としては柔軟性、加工性、経済性等を考慮して軟質塩化ビニル樹脂の使用が好ましい。

なおポリエステル繊維クロス-軟質塩化ビニル樹脂製ターボリンの製造方法としては、軟質塩化ビニル樹脂ペーストにポリエステル繊維クロスを浸漬し引き上げ乾燥、加圧する方法。あるいは、軟質塩化ビニル樹脂のカレンダー成形によって得られるフィルムをポリエステル繊維クロスの両面に接着する方法等、目的によって使い分けられる。これらの方法によって製造されるターボリンは様々な用途に用いられており、これらは市場で容易に入手できるものであるがこのターボリンをテントなどの構造膜材料ならびにこれを用いた膜状構造物として使用した場合には、使用中に塩化ビニル樹脂の耐候性が低下するために引き起こされる強度低下、該シート表面への可塑性の移行、塵埃の付着による美観の低下、カビの発生などが認められ、膜材料としては不十分である。本発明はこれらのター

ボリン上に前記軟質フッ素樹脂の皮膜を生成させることで上記欠点を解消したもので、皮膜としては、軟質フッ素樹脂をそのまま押出成形するかあるいはジメチルホルムアミド(DMF)を主体とする溶剤に溶解した通常5~30重量%溶液を離型紙上に展開し、乾燥することによって得られる0.5~300μ厚のフィルムが使用される。また、軟質フッ素樹脂のDMFを主体とした溶液を基材上に直接コーティングし乾燥する方法でも該樹脂の皮膜が得られる。皮膜の厚みが0.5μ以下の場合には、軟質塩化ビニル樹脂からの可塑性のしみ出しが十分に防止できず、目的とする防汚性が発現しにくい。また300μ以上では経済性の点から不適当である。

本発明におけるポリエステル繊維クロス-軟質塩化ビニル樹脂ターボリンのもつ特長の一つに接合の容易さが挙げられる。すなわち該ターボリンはその接合において新たな接着剤の塗布あるいは接着テープ等を使用せずにそのまま熱風加圧溶着ならびに高周波ウェルダによる溶

着の両方が可能という利点を持っている。

本発明は、該ターポリンの表面に軟質フッ素樹脂皮膜を積層させるにあたり、上記接合特性の維持を図ることができる点において従来知られているP V FあるいはP V D Fフィルムを積層した構造膜材と大きく相違する点である。

すなわち従来法の熱風加圧溶着法においては、積層シートの表面と裏面の樹脂が同一温度で溶融しかつ十分な接着強度を発現しうる相溶性を有している必要がある。さらに表面皮膜の膜厚が薄い場合には表面皮膜とターポリン間の接着層もこの溶着に関与してくるため、裏面の樹脂と接着層の樹脂が同一かまたは相溶性の良いことが必要となる。

また周波ウェルダ溶着法は、その接合部の巾が目的とする強度に応じて自由にかえられるあるいは曲線溶着ができる有用な溶着法であるが、一般的にフッ素樹脂は誘電正接の値が小さく高周波による発熱量が小さいために高周波ウェルダによる溶着は困難か、できてもその接

合強度は低いことが知られている。

本発明者らは種々のフッ素樹脂について検討した結果、本発明に用いた軟質フッ素樹脂がASTM D150で測定した 10^4Hz における誘電正接の値が0.28とP V D Fの0.16、P T F Eの 2×10^{-3} に比べて大きく、高周波溶着特性に優れていることを見出したものである。なお、従来提案されているP V Fフィルムとターポリンの組合わせについては、P V Fの溶融温度と分解温度が接近しているためいずれの溶着法も困難であることが知られている。

以上のような事実をふまえ、溶着性能を満足する積層シートの裏面樹脂ならびに軟質フッ素樹脂皮膜とターポリン間の接着層樹脂について種々検討した結果、P M M A系接着材のみが構造膜材料、さらにはこれを用いた膜状構造物として要求される接着強度、接合強度を与えることを見出したものである。なお、P M M A系樹脂は軟質フッ素樹脂の溶融温度 $180 \sim 220^\circ\text{C}$ で十分に溶融し、かつ軟質フッ素樹脂、塩化ビニル

樹脂の双方に相溶性を有するものである。

本発明に有用なメタクリル酸メチル樹脂には、メタクリル酸メチルの単独重合体およびメタクリル酸メチルと他の不飽和単量体との共重合体（好ましくは他の不飽和単量体の共重合比率は25モル％以下）が含まれ、共重合単量体としては例えば、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリルグリシジル、スチレン、 α -メチルスチレン、メタクリル酸などが挙げられる。

また変性P M M A接着剤として市販されているものも使用でき、P M M A系樹脂の変性の令としては側鎖にアミノ基を導入したもの、エチレンジイミン構造をもたせたものなどが知られており、これらは通常30～40％の固形分濃度の有機溶剤溶液の形としてターポリン表面にコーティングし乾燥することによってP M M A系樹脂の薄い皮膜を生成させることができる。なお、こ

れら接着剤層の厚みは数 μ 程度で十分である。

本発明の構造膜材料の経済的な製造方法は、ターポリンの両面にP M M A系接着剤を塗布し乾燥後その一面に軟質フッ素樹脂のDMF溶液をコーティングし乾燥させるものである。

このようにして製造した積層シートは、軟質塩化ビニル樹脂の可塑剤のブリードによるシート表面の粘着性、防汚性、可塑剤の揮散性が改善され、撥水撥油性、耐汚染性が付与される。

また該積層シートのターポリンと軟質フッ素樹脂皮膜との接着強度は構造膜材料として十分な強度を有しており、該積層シートの溶着強度は熱風加圧溶着、高周波ウェルダ溶着のいずれかの方法を採用してもターポリン-軟質フッ素樹脂間の接着強度より高く、十分な強度が得られる。シート同時の接合溶着は形状、巾等には制約がなく、従来提案されているテープ状フィルムを介在して熱溶着する方法や、接合個所に接着剤を塗布する方法に比較してはるかに優れている。

以下実施例により本発明を詳述するが、これらによって限定されるものではない。

実施例 1

(A) 幹ポリマーの製造

30ℓ容量のステンレス製オートクレーブに水15kg、過硫酸カリウム30g、パーフロオクタン酸アンモニウム40gおよびt-ブチルペルオキシアリルカーボネート30gを加え、排気後フッ化ビニリデン単量体3.8kg、クロロトリフルオロエチレン単量体2.3kgを仕込み、攪拌しながら51℃の温度で19時間重合反応を行ない、反応終了時に攪拌の回転数を上げることによってポリマーを析出させ、パウダー状のポリマーを得た。水洗、乾燥後の収量は5.0kgで、共重合体中のt-ブチルヘルオキシアリルカーボネートにもとづく活性酸素量は、ヨウ素滴定法により、0.041%と測定された。

(B) グラフト重合体の製造

上記の共重合反応で得られた幹ポリマー144gとフロンR113 1500gを2ℓ容量のステンレ

にて3000cpと測定された。

(D) 積層シートの製造

ポリエステル繊維クロスと軟質塩化ビニル樹脂との複合ターポリン(クラレ製 商品番号E-5 厚み約500μ)の両面にそれぞれPMM A系接着剤(ソニーケミカル製 商品番号SC-462、固形分濃度29~31%、粘度300cp(25℃))を薄くコーティングし、常温で溶剤を揮散させて2~3μ厚の接着層を形成した。

次に(C)で製造した軟質フッ素樹脂溶液をコーティングした。コーティング方法はターポリン上に溶液を流し塗りし、アプリケーションにて厚みをそろえた後、100℃のオーブン中5分間乾燥して約20μ厚の皮膜を得た。

(E) シートの高周波ウェルダによる接合ならびに接着性試験

該シートを重ね合わせ3mm×300mmの平型電極を用い、高周波ウェルダ(精電舎電子工業製KV-3000TD)にて出力調整目盛40、5秒間の条件で溶着した。次いでこの溶着シ

ス製オートクレーブに仕込み排気後フッ化ビニリデンモノマー100gを仕込み98℃で22時間グラフト重合を行なった。生成したポリマーを溶媒と分離後、水洗、乾燥し白色粉末の軟質フッ素樹脂224gを得た。このポリマーの融点はDSCにて167℃と測定された。またこのポリマーを170℃に加熱した二本ロールで混練して得られたシート状成形物を圧縮(温度200℃、圧力80kgf/cm²)して2mm厚×160mmのシートを作成した。このシートのショアーD硬度は50であった。

(C) 軟質フッ素樹脂の溶解

上記のグラフト重合で得られた軟質フッ素樹脂45gを500mlのステンレス製ビーカーに入れ、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)255gを加え50℃に加熱しながら特殊機化工業製T.K.ホモディスパーにて1時間攪拌し、その後放冷により室温まで冷却して軟質フッ素樹脂のDMF溶液を得た。

この溶液の25℃における粘度はB型粘度計

トから溶着部が長手方向の中央に位置するように25×125mmの試験片を切りとり、引張試験機にて23℃にて50mm/minの速度で引張試験を行なった。引張破断荷重は82kg/25mmと測定されE-5自体の引張破断荷重109kg/25mmの約75%を示した。この試験における破断箇所は軟質フッ素樹脂とPMM A系接着剤層の界面およびPMM A系接着剤層の界面であるため、上記破断荷重の値は実質的にこれらの層の接着力を測定したことになり、高周波ウェルダにて溶着した部分の接合強度はそれ以上あるといえる。

(F) 耐汚染性試験

(D)で製造したシートとクラレ製E-5の100mm角試験片を下記の組成の汚れ物質とともにボールミル中に入れ、常温で一週間混合したのちとり出して水洗後の汚れ度合を5段階で評価したところ、第1表に示す結果を得、(D)で製造したシートの防汚性が明らかであった。

(汚れ物質組成)

	重量%
ビートモス	40
セメント	24
クレー	24
カーボンブラック	1.5
酸化鉄	0.5
流動パラフィン	10

第1表

	評価面	評価*
実施例	軟質フッ素樹脂	4級
比較例	軟質塩化ビニル	1級

*評価は汚性用グレースケール(JISL0805)により判定
5級(汚れなし) ← 1級(汚れ大)

実施例2

(イ) 軟質フッ素樹脂溶液の調整

実施例1の(A)~(C)で製造した軟質フッ素樹脂溶液に15重量部のメチルエチルケトン(MEK)を加え、25℃におけるB型粘度計

での粘度を約1000cpに調整した。

(ロ) 積層シートの製造

ポリエステルクロスと軟質塩化ビニル樹脂との複合ターポリン(東レ製:商品番号T-8000厚み約600 μ)の片面にPMM A系接着剤(日本触媒製商品番号ポリメントNK350)固形分濃度35%、粘度500cp(25℃))をグラビア印刷法にて薄くコーティングし、50~60℃で溶剤を揮散させて2~3 μ 厚の接着層を形成した。次に(イ)で調整した軟質フッ素樹脂溶液を同様の方法で接着層の上にコーティングした後140~150℃の乾燥炉を通過させて5~6 μ 厚の軟質フッ素樹脂の皮膜を成形した。その後もう一方の面にPMM A系接着剤をグラビア印刷して目的とする積層シートを得た。

(ハ) 軟質フッ素樹脂皮膜の密着性の測定

JIS D0202ごばん目試験方法に規定されているセロハンテープ引きはがし試験における結果は100/100であり軟質フッ素樹脂皮膜と、ターポリンの密着性は良好であった。

(ニ) 積層シートの接合

(ロ)で製造したシートを約30mm巾で重ね合わせ、熱風溶接機(Karl Leister社製 ライスター1A型)にて重ね合わせ部分のシートの内側に熱風(220~250℃)を送りこみながらハンドローラーで圧着してシート同志の接合を行った。

(ホ) 接合シートの特性

実施例1の(E)に示したものと同一の方法で接合部の引張試験を行ったところ、引張破断荷重は78kg/25mmと測定された。一方(ニ)と同様の方法で接合した東レ製T-8000シートの接合部強度は88kg/25mmであり、その両者に大きな差異は認められなかった。

(ヘ) 屋外曝露試験

(ロ)で製造したシートならびに比較例として東レ製T-8000を垂直に保持して屋外に曝露して6ヶ月後の表面状態を観察したところ、軟質フッ素樹脂面にはホコリが付着していたものの水洗により除去は簡単であった。一方

塩化ビニル樹脂面は表面の肌荒れが認められ、茶色のスジ状の汚れが付着しており、該樹脂面の汚れは水洗にても除去不能であり、実施例における積層シートの耐候性、防汚性が優れていることが明らかとなった。

比較例1

実施例2で用いた東レ製ターポリン(T-8000)の表面に、防汚性、耐候性付与のためのフィルムとして市販されているPVD F複合フィルム(呉羽化学製商品番号ST-50Y、厚み約50 μ)をプレス成形機にて180~190℃の温度、10kgf/cm²の圧力で熱溶着した。裏面にはPMM A系接着剤のSC-462を薄くコーティングし常温で溶剤を揮散させて2~3 μ 厚の接着層を形成した。

この積層シートを実施例1の(E)に示したと同様の方法で、高周波ウェルダによる接合を試みたが高周波ウェルダの条件を種々変化させても充分な接合強度を有するものは得られなかった。

さらに上記で得られた積層シートと、実施例

2で得た積層シートの防シワ度をJISL1096に規定されている針金法によって測定した(23℃、無処理)。その結果を第2表に示す。

第2表

積層シート	開角度(°)	シワの回復率(%)
T-8000	165	92
実施例2	165	92
比較例1	140	78

この結果、本発明による構造膜材は従来提唱されているPVD等の硬いフッ素樹脂フィルムの積層体に比べて、高周波溶着性ならびに防シワ性に優れていることが明らかである。

比較例2

(A) クラフト重合を伴わない軟質フッ素樹脂の製造

10ℓ容量のステンレス製オートクレーブに水5kg、過硫酸カリウム10g、パーフルオロオクタン酸アンモニウム10gを加え、排気後フッ化ビニリデン単量体2400g、クロロトリ

フルオロエチレン単量体598gを仕込み攪拌しながら48℃の温度で14時間重合反応を行ない、乳白色のラテックスを得た。このラテックスを塩析し濾過洗浄後乾燥して白色粉末2.6kgを得た。このポリマーの融点はDSCにて119℃と測定された。またこのポリマーを120℃に加熱した二本ロールで混練して得られたシート状成形物を圧縮成形(温度140℃、圧力80kgf/cm²)して2mm厚×160mm×160mmのシートを製造した。このシートのショア-D硬度は53であった。実施例1における軟質フッ素樹脂とはほぼ同様の柔軟性を有していた。

(B) 溶解

実施例1の(C)に示したのと同様な方法で前記ポリマーをDMFに溶解した。この溶液の25℃における粘度はB型粘度計にて5100cpsと測定された。

(C) 積層シートの製造

実施例1の(D)に示したのと同様な方法で積層シートを製造した。

(D) シートの高周波ウェルダによる接合試験ならびに接着性試験

実施例1の(E)に示したのと同様な方法でシートの高周波溶着を行なった。高周波ウェルダの条件は実施例1と同一条件では十分な溶着強度が得られなかったため出力調整目盛50で8秒間行なった。

実施例1の(E)に示した方法で引張試験を常温および屋外での使用を考慮して80℃で行なった。その結果を第3表に示すが、実施例1との差異は明らかであり、軟質フッ素樹脂として、本発明の提唱するグラフト共重合体が優れていることがわかる。

第3表 接合シートの引張試験

	引張強さ kg/25mm	
	23℃	80℃
実施例1	82	68
比較例2	63	12

〔発明の効果〕

本発明の構造膜材料更にはこれを用いた膜状構造物は、上記のように構成されているので従来のように接着テープや溶接棒を使用することなく、直接の熱風溶着、高周波溶着することにより充分な膜接合強度が得られるため、施工の簡易化、大面積化に資するところが大きい。

また表面材として軟質フッ素樹脂を使用しているため、防汚性、耐候性、透明性、防シワ性、低燃焼性、気密性に優れており、層間はくりやキレツが生じることがない。また本発明の構造膜材料は前記のような一貫生産方式により大量にかつ高速に生産することが可能であると云う特徴を有する。

特許出願人 セントラル硝子株式会社
代理人 弁理士 坂本 栄一

